

Mechanochemical Synthesis of AB-P04 Compounds(A=K,NH₄, B=Mg A1)from Different Reaction Systems and Their Slow Release Characteristics

著者	Sol i hin
号	6
学位授与番号	112
URL	http://hdl.handle.net/10097/42672

氏 名	ソリヒン
授 与 学 位	Solihin 博士 (学術)
学 位 記 番 号	学術 (環) 博第 1 1 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 21 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科 (博士課程) 環境科学専攻
学 位 論 文 題 目	Mechanochemical Synthesis of $AB\text{-}PO_4$ Compounds ($A=K, NH_4$, $B=Mg, Al$) from Different Reaction Systems and Their Slow Release Characteristics
指 導 教 員	東北大学教授 齋藤文良
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 齋藤文良 東北大学教授 井奥洪二 東北大学教授 B.ジャヤデワン 東北大学助教 張 其武

論 文 内 容 要 旨

The increasing of world population demands high productivity of agricultural products. The high productivity of agricultural products can be achieved by increasing the crop yield per area of land through fertilizer addition to supply nutrient in soil. The nutrients needed by plants are divided into two groups, which are categorized into macronutrients and micronutrients. Micronutrients are needed in large amount, while micronutrients are needed in very small amount. The former elements are nitrogen (N), phosphorous (P) and potassium (K), and the latter ones are magnesium (Mg), calcium (Ca), sulfur (S), iron (Fe), manganese (Mn), zinc (Zn), copper (Cu), boron (B), molybdenum (Mo), chlorine (Cl), etc. Each of elements has specific function for plant growth, for example, nitrogen is needed for protein making, phosphorous is needed for energy transfer in photosynthesis and other chemiophysiological processes, potassium is needed for enzyme activation, etc.

The nutrient elements in soil are various availabilities, depending on the location of the soil and the historical activity of the soil. Most of soil is lack of nutrient elements; therefore fertilizer is needed to fulfill plants need of nutrient. The supply of nutrient elements from fertilizer into the soil has been known to be able to fulfill it to the plants, therefore it has been proven to be able to assist

the plant growth. However, the elements in the normal fertilizer has released quickly into the soil when it is wetted and due to the unbalance speed between nutrient released from fertilizer and the adsorption of nutrient by plant root, the nutrient not adsorbed by plant root eventually goes down toward underground-water, resulting in pollution in the water.

Nowadays the drawbacks of normal fertilizer can be avoided by applying the new type of fertilizer that can release nutrient at slow speed, being well known as slow release fertilizers. The common method to synthesize slow release fertilizer is the physical method such as dispersion of ordinary fertilizer in the matrix of porous support material or encapsulating ordinary fertilizer, in which the nutrient release is slowed down by diffusion. Most of slow release fertilizers have been synthesized through physical method, and they are the coating of urea and polyphosphate by the composite of acrylic acid co-acryl-amide and the coating of KCl, NH_4Cl and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ by poly-sulfone and also by olefin. However, after the usage of fertilizer, the coating film is remained in the soil and this causes a problem in the quality of soil. One should develop a new type of fertilizer, which has slow release characteristic without coating the compound. As an alternative, the chemical method has been introduced to synthesize a compound possessing slow release fertilizer. The chemical method for synthesizing slow release fertilizer usually needs complicated procedures or high energy. This is the motivation to develop another method instead of conventional physical and chemical ones.

The author has introduced a mechanochemical method that could be another candidate to synthesize slow release fertilizer at low energy; it can conduct a chemical reaction at nearly room temperature with simple procedure. Therefore, the aim of this thesis is to synthesize various compound systems of slow release fertilizers through the mechanochemical method, and it contains slow release characterization of them.

This PhD thesis is consisted of seven chapters, and Chapter 1 summarizes the background in the needs of slow release fertilizer. In addition to that, the previous works on synthesis of these fertilizer by conventional methods have been surveyed, and the author has pointed out the gaps in these methods, resulting in the development alternative method, which would be a mechanochemical one. Then, the author has shown the content of the thesis briefly.

Chapter 2 studies the direct synthesis of KMgPO_4 and NH_4MgPO_4 , from starting material of $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Mg(OH)}_2$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-Mg(OH)}_2$, respectively. The analysis through XRD, FTIR and DTA shows that KH_2PO_4 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ have transformed entirely to KMgPO_4 and NH_4MgPO_4 at milling speed 500 rpm and 300 rpm, respectively. Small amount of KMgPO_4 and NH_4MgPO_4 has also formed at low milling speed (100-200 rpm), and then the reaction was taken place progressively as milling speed increases.

Chapter 3 deals with the formation of slow release fertilizer from starting material of $\text{KOH-SiO}_2\text{-CaO}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$. The product of milling was entirely amorphous, and it is found that the mechanism happening during milling was the incorporation of K^+ and NH_4^+ into amorphous SiO_2 . The slow release of K^+ and NH_4^+ was contributed by transformation of some part of SiO_2 from amorphous to crystalline state after K^+ and NH_4^+ being incorporated, and by the presence of Ca^{2+} as immobile ion in the network. The variables that affect the result were the amount of SiO_2 and milling speed. Increasing the milling speed leaded to rapid incorporation of K^+ or NH_4^+ and recrystallization of some part of Si-O network. On the other hand, enough amount of SiO_2 was needed to give the enough space for incorporation of K^+ and NH_4^+ .

Chapter 4 is focused on the mechanochemical reaction of each KH_2PO_4 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ with Al_2O_3 . The product of mechanochemical reaction between those reactants was an amorphous compound with AlPO_4 as intermediate phase. Incorporation of K^+ and PO_4^{3-} into Al-O network can be done through milling resulting in a system compound of K-Al-P-O and $\text{NH}_4\text{-Al-P-O}$.

Chapter 5 deals with the formation of slow release fertilizer from starting material of Kaolinite- KH_2PO_4 and Kaolinite- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. The fertilizer compound formed after milling was in amorphous state. K^+ , NH_4^+ and PO_4^{3-} were incorporated into the network of kaolinite. The existence of two incorporated ion in kaolinite structure was found to have mutual relationship in retarding its own release. The amount of kaolinite and milling speed determined the nutrient release rate of milled samples. The release rate can be drastically decreased if milling speed is set at minimum speed 400 rpm and minimum 50% weight of kaolinite.

Chapter 6 studies the formation of slow release fertilizer from starting material of soil- KH_2PO_4 and soil- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. The soil consists of SiO_2 and small amount of zeolite. The slow release

fertilizer was the product of reaction between zeolite and SiO_2 . Through milling, K^+ , NH_4^+ and PO_4^{3-} are incorporated into the network of zeolite. Since zeolite in the soil is available in small amount, the significant amount of slow release fertilizer compound can only be resulted at high content of soil. The minimum speed needed for the formation of slow release fertilizer from these starting materials is 400 rpm in the present experimental condition.

Chapter 7 is the summary of this PhD thesis.

論文審査結果の要旨

世界の総人口は、2006年2月の統計によると65億人を超過した。これに対する対応策の一つは大量の食糧を安定供給することである。食料の中で農産物は重要であり、その多くは太陽光の恩恵と、土壌からの水ならびに主要養分3元素（窒素（N）、リン（P）、カリウム（K））を吸収して生育する。土壌中の養分は肥料によって与えられるが、肥料には雨水によって漏洩しない特性（緩効性）を備えることが必須である。従来、肥料に緩効性を備える方法には、化学的手法は少なく、もっぱらオレフィン樹脂のコーティング法という物理的方法が多い。ただし、この方法では樹脂が土中に残留し、土壌品質を損ねかねず、新たな緩効性肥料製造法の開発が強く望まれている。

本研究は、緩効性肥料として、 $AB \cdot PO_4$ 型化合物（ $A = K, NH_4, B = Mg, Al$ ）をメカノケミカル法（化学的手法）によって合成することを目指した内容であり、全7章より成る。

第1章は、緩効性肥料について既存の研究例を挙げ、同肥料の有効性と共に、従来の化学的合成法ならびに物理的調整法を挙げ、問題点を挙げ、本研究の目的と各章の内容概要を述べている。

第2章は、 $Mg(OH)_2 \cdot KH_2PO_4$ 系ならびに $Mg(OH)_2 \cdot NH_4H_2PO_4$ 系の2種類の出発混合物を遊星ミルによって乾式粉碎（メカノケミカル処理）し、それぞれ $KMgPO_4$ および NH_4MgPO_4 を合成できることを明確にし、その上で、蒸留水中での攪拌による合成物からの Mg^{2+} , K^+ , PO_4^{2-} , NH_4^+ の溶出率の測定を行い、 K^+ , PO_4^{2-} はミル処理時間ゼロで100%であるが、粉碎時間を延長すると最終的に20%まで、また、 NH_4^+ は15%まで抑制できることを明確にしている。特に、緩効性物質をメカノケミカル合成した内容は世界で最初であり、また、この結果は、以後の章で取り扱う天然鉱物を出発原料とした緩効性肥料合成に道を開くものであり、極めて意義深い重要なデータを提供している。

第3章は、 $KOH \cdot SiO_2$ （無定型シリカ） $\cdot CaO$ 系および $(NH_4)_2CO_3 \cdot SiO_2$ （無定型シリカ） $\cdot CaO$ 系の2種類の混合物をメカノケミカル処理し、それぞれの成分からなる緩効性肥料を合成できることを示し、また、合成物からの K^+ と NH_4^+ の溶出率はミル処理時間ゼロで100%であるが、処理時間延長すると最終的に約30%まで抑制可能であることを明確にした。

第4章は、 $KH_2PO_4 \cdot Al_2O_3$ 系および $NH_4H_2PO_4 \cdot Al_2O_3$ 系の2種類の混合物からメカノケミカル的に $K-Al-P-O$ 系化合物および $NH_4-Al-P-O$ 系化合物が合成できることを明確にしたが、特に、用いた Al_2O_3 源には遷移アルミナ（ $\gamma-Al_2O_3$ ）を用いることが肝要であることを述べている。また、合成物からの緩効性はミル処理時間を延長すると NH_4^+ では約30%まで、 PO_4^{2-} では約15%まで、また、 K^+ では約25%まで抑制可能であることを明確にした。

第5章は、カオリナイト組成物質（ $Al-Si-O(OH)$ ）に KH_2PO_4 あるいは $NH_4H_2PO_4$ を添加してメカノケミカル処理し、それぞれ緩効性を持つ化合物が合成できることを明示し、その水溶性試験から粉碎時間を延長すると K^+ , NH_4^+ では約5%まで、また、 PO_4^{2-} では15%まで抑制できることを明らかにしている。

第6章は、ゼオライト組成物質（ $Al-Si-O(OH)$ ）を出発原料にし、これに KH_2PO_4 あるいは $NH_4H_2PO_4$ を添加してメカノケミカル処理し、これらの組成からなる物質が合成できることを確認し、その水による溶出試験では粉碎時間を延長すると K^+ では約50%まで、 NH_4^+ では約65%まで、 PO_4^{2-} では約35%まで抑制可能であることを確認している。

第7章は結論である。

以上、本論文は、今後ますます重要になる緩効性肥料をメカノケミカル的に合成できる新しい化学的手法を提案し、その緩効性はミル処理時間によって制御可能であることを実証した内容であり、環境科学の研究分野への寄与は極めて大きい。

よって、本論文は博士(学術)の学位論文として合格と認める。